

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-156186

(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl.

B01J 19/24

B01J 8/00

B09B 3/00

C02F 1/02

C02F 1/72

C02F 1/74

(21)Application number : 10-270268

(71)Applicant : GENERAL ATOMICS INC

KOMATSU LTD

KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 24.09.1998

(72)Inventor : HAZLEBECK DAVID A

DOWNEY KEVIN W

SPRITZER MICHAEL H

(30)Priority

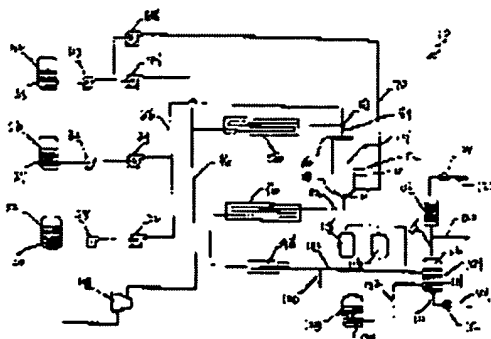
Priority number : 97 938899 Priority date : 26.09.1997 Priority country : US

(54) METHOD FOR TREATMENT USING HYDROTHERMAL REACTION AND CONTAINER THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and a system for thermal treatment for the purposes of waste decomposition, energy generation or chemical substance manufacturing.

SOLUTION: The system and the method for treating a raw material substance includes a reaction chamber 14 in a reaction container 12. This reaction container 12 has a longitudinal shaft orientated perpendicularly so that a gravitational force is allowed to work generally in a direction along the shaft between the upper part and the bottom of the container 12. The raw material substance is introduced into the reaction chamber 14 from a nozzle



BEST AVAILABLE COPY

as a jet current passing through the upper end part of the container 12. The jet current gives rise to the mixing action accompanied by a backflow in the reaction chamber 14, contributing to the rapid start of a reaction and the generally downward flow of the substance passing through the reaction chamber 14. Thus it is possible to cool the substance in the reaction chamber 14 and dissolve a tacky solid contained in an effluent before discharging the effluent from the lower end part of the container. Further, the reaction chamber 14 may include a plug-like parallel current section for carrying out the additional reaction of the raw material substance.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-156186

(43)公開日 平成11年(1999)6月15日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FI

B01J 19/24

B01J 19/24

Z

8/00

8/00

B

B09B 3/00

C02F 1/02

B

C02F 1/02

1/72

ZABZ

1/72

ZAB

1/74

101

審査請求 未請求 請求項の数59 OL (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-270268

(22)出願日 平成10年(1998)9月24日

(31)優先権主張番号 08/938:899

(32)優先日 1997年9月26日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 598124375

ジェネラル アトミックス インコーポレイティッド

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 サン  
ディエゴ ジェネラル アトミックス コ  
ート 3550

(71)出願人 000001236

株式会社小松製作所

東京都港区赤坂二丁目3番6号

(71)出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(74)代理人 弁理士 福田 武通 (外2名)

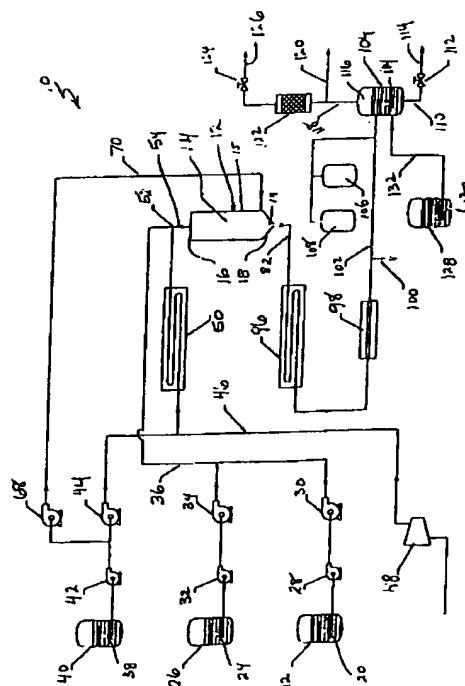
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水熱反応処理方法及び水熱反応処理容器

(57)【要約】

【課題】 廃棄物分解、エネルギー生成、又は化学物質製造の目的のための熱処理を行う方法及びシステムを提供する。

【解決手段】 原料物質の処理用のシステムおよび方法は反応容器中に反応室を含んでいる。この反応容器は垂直に配向された縦軸を有しているため、重力が一般的に容器の上部と底との間で軸に沿った方向に作用する。原料物質を反応室中にノズルにより容器の上端部を通るジェット流として導入する。このジェット流が反応室中で逆流を伴う混合を引き起こし、反応の急速開始および反応室を通る物質の一般的な下向き流に寄与する。反応室中の物質を冷却して流出液が容器の下端部から放出される前に流出液中の粘着性固体を溶解させることができる。さらに、反応室は原料物質の追加反応を実施するための栓状平行流区画を含むこともできる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種の反応物および水を含む原料物質を、温度が約374℃以上ないし約800℃までの範囲内であり且つ圧力が約25バールより上であるような条件下で処理する方法であって、該方法が実質的に垂直な反応室内で原料物質を反応室の逆流を伴う混合区画中で噴射混合して反応流を生成することにより反応を開始させ、

追加反応を反応室の逆流を伴う混合区画より下に配置された柱状平行流区画中の反応流の中で実施し、そして反応流を柱状平行流区画より下に配置された反応室の出口から放出するステップを含む方法。

【請求項2】 さらに反応室を実質的に垂直に配向して重力が一般的に反応室の縦軸と平行に反応室の上端部から反応室の底端部へ方向へ作用させるステップも含む、請求項1記載の方法。

【請求項3】 反応流を相対的に冷たい流体を用いて出口からの放出前に柱状平行流区画より下に配置された冷却区画中で冷却するステップも含む、請求項1記載の方法。

【請求項4】 相対的に冷たい流体を用いる反応流の冷却ステップが水を用いて冷却するステップを含む、請求項3記載の方法。

【請求項5】 相対的に冷たい流体を用いる反応流の冷却ステップが中和剤を含む水溶液を用いて冷却するステップを含む、請求項3記載の方法。

【請求項6】 原料物質を実質的に反応室の縦軸に沿った方向に向けて原料物質が反応室の側壁に直接衝突しないようにし、そして原料物質と反応室の側壁との接触を最少にすることを含まる反応開始ステップを備えた、請求項1記載の方法。

【請求項7】 固体を反応容器から機械的装置を用いて除去するステップを含む、請求項1記載の方法。

【請求項8】 固体を除去するステップにおいて少なくとも1つの切り欠き窓部分を含む実質的に円筒状のスクレーパーを使用することを含まる、請求項7記載の方法。

【請求項9】 反応を促進するために反応器の側壁から逆流を伴う混合区画に熱移動を行うステップを含む、請求項1記載の方法。

【請求項10】 さらに耐腐食性ライナーを有する反応室を備えた、請求項1記載の方法。

【請求項11】 反応室において耐腐食性ライナーと圧力負荷壁との間に間隙が存在するように耐腐食性ライナーを配置することを含まる、請求項10記載の方法。

【請求項12】 反応室において間隙の少なくとも一部内へ断熱体を配置することを含まる、請求項11記載の方法。

【請求項13】 反応室において間隙の少なくとも一部内に流体流れを導入するステップを含む、請求項11記載の方法。

【請求項14】 酸化剤を含む原料物質を供給するステップを含む、請求項1記載の方法。

【請求項15】 空気、酸素、過酸化水素、硝酸、亜硝酸、硝酸塩および亜硝酸塩よりなる群から選択される酸化剤を含む原料物質を供給するステップを含む、請求項1記載の方法。

【請求項16】 酸化剤および可燃性物質を含む原料物質を供給するステップを含む、請求項1記載の方法。

【請求項17】 原料物質を実質的に常温において反応室に供給するステップを含む、請求項1記載の方法。

【請求項18】 反応を開始させるステップの前に原料物質の少なくとも一部を常温以上に予備加熱するステップを含む、請求項1記載の方法。

【請求項19】 予備加熱ステップが反応室から放出された反応流から原料物質の少なくとも一部への熱移動を含む、請求項18記載の方法。

【請求項20】 原料物質を反応室に単一流で供給するステップを含む、請求項1記載の方法。

【請求項21】 原料物質を反応室に複数流で供給するステップを含む、請求項1記載の方法。

【請求項22】 少なくとも1種の反応物および水を含む原料物質を、温度が約374℃以上ないし約800℃までの範囲内であり且つ圧力が約25バールより上であるような条件下で処理する方法であって、該方法が実質的に垂直な反応室内で原料物質を反応室の逆流を伴う混合区画中で噴射混合して反応流を形成することにより反応を開始させ、

相対的に冷たい温度の流体を反応室の逆流を伴う混合区画より下に配置された冷却区画中に導入することにより反応流を冷却し、そして実質的に全ての反応流を冷却区画より下に配置された反応室の出口から放出するステップを含む方法。

【請求項23】 さらに追加反応を反応室の逆流を伴う混合区画より下に配置された柱状平行流区画中の反応流の中で実施するステップも含む、請求項22記載の方法。

【請求項24】 反応流を冷却するステップが水を用いて冷却するステップを含む、請求項22記載の方法。

【請求項25】 反応流を冷却するステップが中和剤を含む水溶液を用いて冷却するステップを含む、請求項22記載の方法。

【請求項26】 反応を開始させるステップが原料物質を実質的に反応室の縦軸に沿った方向に向けて原料物質が反応室の側壁に直接衝突しないようにしそして原料物質と反応室の側壁との接触を最少にすることを含まる反応開始ステップを備えた、請求項22記載の方法。

【請求項27】 固体を反応容器から機械的装置を用いて除去するステップを含む、請求項22記載の方法。

【請求項28】 固体を除去するステップが少なくとも1つの切り欠き窓部分を含む実質的に円筒状のスクレー

パーを使用することを含む、請求項27記載の方法。

【請求項29】 さらに耐腐食性ライナーを有する反応室を備えた、請求項22記載の方法。

【請求項30】 反応室において耐腐食性ライナーと圧力負荷壁との間に間隙が存在するように耐腐食性ライナーを配置することを含む、請求項29記載の方法。

【請求項31】 反応室において間隙の少なくとも一部内への断熱体を配置することを含む、請求項30記載の方法。

【請求項32】 反応室において間隙の少なくとも一部内に流体流れを導入するステップを含む、請求項29記載の方法。

【請求項33】 酸化剤を含む原料物質を供給するステップを含む、請求項22記載の方法。

【請求項34】 酸化剤および可燃性物質を含む原料物質を供給するステップを含む、請求項22記載の方法。

【請求項35】 原料物質を実質的に常温において反応室に供給するステップを含む、請求項22記載の方法。

【請求項36】 反応を開始させるステップの前に原料物質の少なくとも一部を常温以上に予備加熱するステップを含む、請求項22記載の方法。

【請求項37】 反応を促進するために反応器の側壁から逆流を伴う混合区画に熱移動を行うステップを含む、請求項22記載の方法。

【請求項38】 少なくとも1種の反応物および水を含む原料物質を、温度が約37.4℃以上ないし約80.0℃までの範囲内であり且つ圧力が約2.5バールより上であるような条件下で処理する方法用の反応容器であって、該反応容器が反応室の上部近くに配置された逆流を伴う混合区画、原料物質を逆流を伴う混合区画中で噴射混合して原料物質の反応を開始させそして反応流を生成するための噴射機構を含む実質的に垂直な反応室、追加反応を反応流の中で実施するための逆流を伴う混合区画の下に配置された栓状平行流区画、および反応流を反応室から放出させるための栓状平行流区画より下に配置された出口を含む反応容器。

【請求項39】 反応室が縦軸を有しておりそして原料物質と反応室の側壁との接触を最少にするように噴射機構が実質的に反応室の縦軸に沿って向けられている、請求項38記載の反応容器。

【請求項40】 反応容器が耐腐食性ライナーを含む、請求項38記載の反応容器。

【請求項41】 耐腐食性ライナーと圧力負荷壁との間に間隙が存在するように耐腐食性ライナーを配置することを含む、請求項40記載の反応容器。

【請求項42】 間隙の少なくとも一部内に配置された断熱体を含む、請求項41記載の反応容器。

【請求項43】 間隙の少なくとも一部内に導入される流体流れを含む、請求項41記載の反応容器。

【請求項44】 固体を反応容器の少なくとも一部から

除去するために適する機械的装置を含む、請求項38記載の反応容器。

【請求項45】 原料物質が酸化剤を含む原料物質を含む、請求項38記載の反応容器。

【請求項46】 原料物質が酸化剤および可燃性物質を含む、請求項38記載の反応容器。

【請求項47】 原料物質が反応室に入る時に実質的に常温である、請求項38記載の反応容器。

【請求項48】 原料物質の少なくとも一部が反応室に入る前に常温より高く予備加熱される、請求項38記載の反応容器。

【請求項49】 相対的に冷たい温度を与えて反応流を冷却するための実質的に栓状平行流区画の下に配置された冷却区画を含む、請求項38記載の反応容器。

【請求項50】 固体を反応容器の少なくとも一部から除去するために適する機械的装置を含む、請求項49記載の反応容器。

【請求項51】 機械的装置が少なくとも1つの切り欠き窓部分を含む実質的に円筒状のスクレーパーを含む、請求項50記載の反応容器。

【請求項52】 原料物質が酸化剤を含む原料物質を含む、請求項49記載の反応容器。

【請求項53】 原料物質が酸化剤および可燃性物質を含む、請求項49記載の反応容器。

【請求項54】 原料物質が反応室に入る時に実質的に常温である、請求項49記載の反応容器。

【請求項55】 原料物質の少なくとも一部が反応室に入る前に常温以上に予備加熱される、請求項49記載の反応容器。

【請求項56】 反応容器が耐腐食性ライナーを含む、請求項49記載の反応容器。

【請求項57】 耐腐食性ライナーと圧力負荷壁との間に間隙を含む、請求項56記載の反応容器。

【請求項58】 間隙の少なくとも一部内に配置された断熱体を含む、請求項57記載の反応容器。

【請求項59】 間隙の少なくとも一部内に導入される流体流れを含む、請求項57記載の反応容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一般的に廃棄物分解、エネルギー生成、または化学物質製造の目的のための水熱処理を行う方法およびシステムに関する。より特に、本発明は例えば塩または酸化物の如き無機化合物を含有するかまたは酸化中にそれらを発生する有機物の水熱処理用の方法およびシステムに関する。本発明は特に反応器中の無機化合物の望ましくない増加を避けて水熱処理を行う反応器を使用する方法およびシステムとして有用であるが、それらに限定されるものではない。

【0002】

【従来の技術】本発明は一般的には広範囲の物質の転化

に関するものであり、そして特に超臨界温度および超臨界圧力条件下で、あるいは超臨界温度および亜臨界圧力において例えば塩または酸化物の如き無機化合物を含有するかまたはそれらを発生する有機物の水熱処理方法に関する。湿式酸化方法は30年以上にわたり水溶液体の処理用で使用されてきている。一般的には、この方法は高められた温度および圧力における水溶液体に対する酸化剤、典型的には空気または酸素、の添加を含む。生じた有機または無機性の酸化可能物質の「燃焼」が水相内で直接的に起きる。

【0003】湿式酸化方法は典型的には30バール-350バール(440psia-3,630psia)の圧力で操作しそして摂氏150度-摂氏370度(150℃-370℃)の温度で操作することにより特徴づけられており、そのためには液相および気相が水性媒体用に共存する。気相酸化はこれらの温度においては極めて遅いため、水の少なくとも一部は液体で存在する。しかしながら、液相においても実質的な酸化にかかる反応時間は1時間程度である。多くの用途ではこの長さの反応時間は許容できない。許容できないほど長い反応時間の他に、従来の湿式酸化の利用は数種の要因により限定される。それらには、得られる酸化の程度、難分解性化合物を適切に酸化できないこと、および低い工程温度のために動力回収利用ができないことが包含される。これらの理由のために、湿式酸化を比較的高い温度および圧力に拡大することに対してかなりの興味もたれてきている。例えば、1960年6月12日にBarton他に対して発行された米国特許第2,944,396号は追加の第二酸化工程ステップが湿式酸化操作後に行われるような方法を開示している。Barton法では、第一ステップ湿式酸化反応器の気相中に集積している未酸化の揮発性可燃物がそれらの酸化を完了させるために第二ステップに送られる。この第二ステップは摂氏約374度(374℃)である水の臨界温度より上の温度において操作される。

【0004】Model 1に対する1982年6月6日の米国特許第4,338,199号の発行に伴いこの分野における意義ある発展が生じた。Model 1の199特許は超臨界水酸化(「SCWO」)として知られるようになった臨界湿式酸化方法を開示している。SCWOという名は、SCWO法の一部の実施においては、酸化の本質的に全てが温度(>374℃)および圧力(>約3,200psiすなわち220バール)の両者において超臨界である条件下で起きることを意味する。重要なことに、SCWOは有機化合物の急速で且つ完全な酸化を摂氏500度-摂氏650度(500℃-650℃)および250バールにおいて事実上数秒以内に生ずることが示されている。この酸化中に、酸化された物質中の炭素および水素が一般的な燃焼生成物である二酸化物(「CO<sub>2</sub>」)および水を生成する。塩素化された

炭化水素類が含まれる時には、それらは塩酸(「HCl」)を生じ、それは利用可能なカチオンと反応して塩化物塩を生成するであろう。HClの悪影響のために、アルカリを意図的に反応器に加えて反応器中および特に反応器後の冷却装置中での高濃度塩酸による腐食を避けることができる。硫黄の酸化が含まれる時には、SCWOにおける最終生成物は硫酸塩アニオンである。これは、気体状二酸化硫黄(「SO<sub>2</sub>」)を生成する一般的な燃焼とは対照的である。塩化物の場合には、アルカリを意図的に加えて高濃度の硫酸を避けることができる。同様に、燐の酸化の生成物は燐酸塩アニオンである。

【0005】典型的なSCWO反応器条件下では、密度は0.1g/ccの範囲であるため、水分子はそれらが通常状態の水の中にあるものよりかなり離れている。短距離現象である水素結合はほとんど完全に分裂し、そして水分子は液体水の特徴的性質の多くに寄与する配列を失う。特に、溶解度性能は液体水より高圧蒸気のものにより近い。相対的に高い揮発性を有する極性が比較的小さい有機化合物および無極性有機化合物は典型的なSCWO条件下で蒸気として存在するであろうし、そしてその結果として超臨界水とは完全に混和するであろう。例えばN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>の如き気体は同様に完全な混和性を示す。比較的大きい有機化合物および重合体は典型的なSCWO条件下では加水分解して比較的小さい分子となり、化学反応により溶解するであろう。水相による流体の体積極性の損失は一般的な水溶性の塩に対しても顕著な効果を有する。特に、それらは水分子によりもはや容易に溶解されないため、塩はしばしば固体として沈澱し、それは工程表面上に析出する、そして熱移動表面の堆積または工程流の阻害を引き起こす。

【0006】超臨界温度の水の酸化(「STWO」)として知られるSCWOに関連する方法はある種の供給原料に対しては同様に比較的低い圧力において酸化効果を有する。この方法は1992年4月21日にHongに対して発行された米国特許第5,106,513に記載されており、そして摂氏600度(600℃)の範囲の温度および25バール-220バールの間の圧力を使用する。他方では、一部の供給原料の処理用には、摂氏400度-摂氏500度(400℃-500℃)の範囲の温度と1,000バール(15,000psi)までの圧力との組み合わせがある種の無機物質を溶液からの沈澱から保護するために有用であることも証明されている(Buelow, S.J., "Reduction of Nitrate Salts Under Hydrothermal Conditions," Proceedings of the 12th International Conference on the Properties of Water and Steam, ASME, Orlando, Florida, September, 1994)。水性マトリックス中での酸化用の種々の方法は、摂氏約374度-摂氏800度(374℃-800℃)の間の温度および約25バール-1,000バールの間の圧力において行われるなら、まとめて水熱酸化として

集会的に称されている。反応速度、固体処理、および物質腐食に関する同様な考察は関連する水熱精製方法にも適用され、そこでは完全に酸化されていない生成物を生成するために酸化剤がシステムから大部分または完全に除去される。水熱酸化および水熱精製方法は以下ではまとめて「水熱処理」と称されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】水熱酸化の用途において考慮すべき重要事項の一つは、流入する原料物質を反応温度に昇温させるための手段である。典型的な方式は加熱器または熱交換器の使用であり、そこでは原料物質が熱を吸収するために長い1つもしくはそれ以上の管の中を通過する。しかしながら、多くの原料物質に関しては有機チャーの生成、無機スケリング、および腐食の可能性がそのような熱交換器または加熱器の操作を非常に困難にさせることがありうる。そのような加熱法の使用は供給原料の保有エネルギーを増加させるという別の効果を有するため、原料はさらに希釈した水準で処理しなければならない。これは有機物中で希釈される原料には適しているが、濃縮有機原料にとっては欠点である。例えば、1,800Btu/lbの加熱値を有する冷たい原料は、空気または酸素が酸化剤として使用される時には、摂氏約600度(600℃)の断熱酸化温度に達するであろう。しかしながら、この同じ原料を急速反応が始まる概略温度である摂氏約375度(375℃)に予備加熱するなら、摂氏600度(600℃)に達するためにはまでに消費できる熱量は900Btu/lbに制限される。それ故、予備加熱された原料の有機含有量は予備加熱されていない原料のものの約半分でありえない。

【0008】水熱酸化方法に関する第二の重要な事項は、粘着性固体を含有するかまたはそれらを発生する原料物質を処理する手段である。そのような原料物質が内部での固体堆積および工程装置の実際的な閉塞をもたらすことはよく知られている。粘着性固体は一般的には塩類、例えばハロゲン化物、硫酸塩類、炭酸塩類、および磷酸塩類、からなっている。例えば連続的にそのような固体を処理するための最も早期のデザインの一つは米国特許第4,822,497号に示されている。反応は垂直に配置している反応容器中で実施される。反応が進行するにつれて固体が生成しそして反応器の底に保持されている冷却塩水区域の中に放出されそして落下する。粘着性固体を塩水の中に再溶解させそして反応器から連続的に除去してもよい。固体の溶解および移送用に必要な工程流の一部だけが塩水として除去されるため、固体分離が得られる。ほとんど大部分を占める工程流の残部が反応器内部で流れを上向き方向へ反転させ、そして反応器上部区画から除去する。このことは、ほとんど固体を含まない高温流体を工程から回収可能にすることを意味する。反応器内部での上向き流中の固体粒子の

混入を最小にするためには、大きな断面積の反応容器を使用することにより速度を低い水準に保つ。経験から、粘着性固体の大部分は塩水区域に移されるが、一部は容器の壁に付着しており、実際にはオンラインまたはオフラインのクリーニング工程を必要とすることが示されている。反応器の壁に析出した固体の量は反応器内部での反転流パターンにより悪化するようである。それ故、このデザインはある種の供給原料の処理には欠点を有するかもしれない。

【0009】以上に照らして、本発明の目的は反応器の壁の洗い流しの必要性を最少にしながらかんりの量の粘着性固体を含有するかまたは発生する廃棄物を連続的に且つ信頼性のある方法で処理する水熱処理用のシステムおよび方法を提供することである。本発明の別の目的は物質の反応器滞在時間が1分以内であるような連続的オンライン法において水熱処理を行うためのシステムおよび方法を提供することである。本発明のさらに別の目的は固体析出および付着を受ける表面積を最少にするために簡単な幾何学的形状を使用する水熱処理を行うためのシステムおよび方法を提供することである。本発明のさらに別の目的は実施が容易であり、使用が簡単であり、且つ低コストである水熱処理を行うためのシステムおよび方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によると、摂氏約374度(374℃)～摂氏約800度(800℃)の範囲の温度および約25バールより上の圧力において水熱処理を行うためのシステムは反応室を形成する実質的に円筒状の形状の容器を含む。この容器が縦軸を規定しておりそして上端部および底端部の両者を有する。本発明の目的のためには、容器は好適には垂直に配列されたその縦軸を有して配置されているため、重力は一般的に反応室の縦軸に平行に反応室の上端部から反応室の底端部へ方向に作用する。それ故、容器を通る物質の下向き流は重力により助けられる。

【0011】

【作用】噴射機構が容器の上端部に設置されており、加圧された原料物質の単一流または複数流を反応室中に導入する。重要なことに、噴射機構は加圧された原料物質を反応室の壁に直接衝突しないような方向に向ける。原料物質が反応室中に導入される速度により、逆流を伴う混合作用が反応室の上部の逆流を伴う混合区画中で起こる。本発明の目的のためには、この逆流を伴う混合はそれが反応室内部で反応を促進するという点で有利である。逆流を伴う混合区画の下には、栓状平行流区画がある。この栓状平行流区画は、逆流を伴う混合区画と比べて、最少の逆流を伴う混合により特徴づけられている。反応室のこの栓状平行流区画中で、必要に応じて追加の反応を行うことができる。

【0012】上記のように、反応室を通る反応流の全体

的平均流は容器を通る実質的に線状方向にあることが本発明の重要な特徴である。簡単に述べると、好ましい形態としては、本発明は原料物質が容器の上部を通して供給されそして反応流が容器の底を通して除去されるような方向の下向き流配置で実施される改良された水熱方法を提供することである。さらに、本発明の重要な特徴は反応室中の反応流の移動が重力効果および反応器中の流体の下向き流によることである。反応器の寸法は粘着性固体の析出を考えずに反応器中の有効流れの実現を目指して設定できる。この目的のためには、反応器の長さ-対一直径比は典型的には1:1-50:1である。

【0013】本発明の別の実施例では、冷却ラインを使用して冷却用流体を反応室下部の冷却区画の中に導入することができる。この冷却は数種の目的のために作用する。最も重要には、冷却流が反応流と混合して粘着性固体の再溶解を引き起こす。再溶解されると、粘着性固体は次に阻害を引き起こすことなく反応室から出ることができる。反応流が反応室から出た後に、それを冷却しそして圧力を解放して気体および液体副生物を適当に廃棄または集めることができる。

【0014】本発明を米国特許第4,822,497号の反転流デザインと比べると、それがこのデザインで起きる可能性がある迂回を避けそしてそれは反応器から出る単一流だけに限定するという点でより簡単であるため、有利である。さらに、本方法は原料物質の高い転化率を保証するための栓状平行流区画を含む。例えば米国特許第5,252,224号で特定されている長管状反応器と比べて、本発明は固体閉塞の危険性が少ないという利点を有する。さらに、開示されている反応容器は管状反応器よりかなり低い表面-対-容量比を有するため、耐腐食性構造体またはライナーの使用を容易にさせ、そして熱損失を減少させる。管状反応器はまた多数の高価な連結部を必要としそして原料の常温注入用に改変できない。

【0015】本発明はしばしば反応器からの固体析出物の除去用の機械的手段なしで実施してもよいが、それはそのような手段を必要とする用途とも相容性である。本発明の目標はしばしば高度酸化であるが、本発明の方法は部分的酸化または酸化なしが望ましい同様な用途においても有用である。後者の場合には、原料物質は加水分解により改質される。そのような改質方法の例には、石炭からの液体有機物の製造を記載している米国特許第3,850,738号および種々の有機供給原料からの気体状物の製造を記載している米国特許第4,113,446号が包含される。これらの特許の両者は超臨界水条件を使用している。

【0016】さらに、本発明の目標は有用なエネルギー、例えば、電力または熱の発生でもある。

【0017】

【発明の実施の形態】最初に図1を参照すると、本発明

のに従う水熱処理システムが図式的に示されておりそして一般的に10と表示されている。示されているように、システム10は側壁15を有する反応室14を有する反応容器12を含む。反応容器12が上端部16および底端部18を有することも示されている。好適には、反応容器12は底端部18のすぐ上にある上端部16を有し実質的に垂直に配向されているため、重力は可燃性物質を反応室14を通して引っ張るように作用するであろう。しかしながら、出口区画19が反応区画より下にあり、密度不安定性が避けられる限り且つ過剰固体が側壁15上に落下したり堆積集積したりしない限り、容器12を垂直以外に配向できることを認識すべきである。特定の配向とは関係なく、以下でさらに詳細に示されている重要な要素は容器12を通る物質の実質的に一方の流れがあることである。

【0018】システム10の反応容器12への原料物質は、ある実施例では、4種の別個の同定可能成分を含むことができる。これらは(1)被処理しようとする反応物、(2)必要に応じて反応室14中の反応を維持するために必要な補助燃料、(3)水、並びに(4)加圧された酸化剤である。より特に、図1は処理しようとする反応物20が最初に保有タンク22に保有されていることを示している。本発明に関して考えられるように、反応物20は有機物質、無機物、粒状物、スラッジ、土、中和剤、塩-生成剤、鉱物、および/または可燃性物質からなることができる。なお、反応物20が、粒子状物質や汚泥のように粒子を含む場合には、粉碎処理してから加圧供給することができる。粉碎処理の手段は特に限定されず、粉碎機等の手段を用いてもよいし、ポンプによる攪拌で十分な場合は移送ポンプ28を利用することができる。図1に示されているように、この反応物20を最初に保有タンク26中に保有されていてもよい例えばエタノールの如き補助燃料24と一緒にすることが必要かもしれない。

【0019】図1は、反応物20および使用するなら補助燃料24を反応室14に入れる前に加圧することを示している。特に、移送ポンプ28および高圧ポンプ30を使用して反応物20を加圧する。同様に、移送ポンプ32および高圧ポンプ34を使用して補助燃料24を加圧する。図1でシステム10の構成図に関して示されているように、加圧された反応物20および補助燃料24を管36の中で一緒にしそして反応室14の上端部16に移送する。反応物20および補助燃料24はそれぞれ高圧ポンプ30および34により約220バールより高い圧力に加圧されているがそれらを反応室14中に加える前に温度を上昇させる必要がないことに注目すべきである。それ故、システム10に関して意図されているように、反応物20を反応室14に常温において加えることができる。

【0020】反応物20および補助燃料24の他に、反



底室14への原料物質は加圧された水38および加圧された酸化剤を含んでもよい。特に、水38を保有タンク40から移送ポンプ42により抜き出し、そしてその後それを管46中に通す前に高圧ポンプ44により加圧する。同時に、空気または一部の他の酸化剤をコンプレッサー48により加圧しそして管46中を通す。本発明の目的のためには、空気の代用品として使用される酸化剤は純粋な液体もしくは気体状の酸素、濃縮空気、過酸化水素、硝酸、亜硝酸、硝酸塩、および亜硝酸塩であることができる。或いは、反応物20の部分的酸化が望まれる用途のためには化学量論的酸化剤を使用することもできる。いずれにせよ、この点において加圧された水38および圧縮された空気(酸化剤)を混合しそして予備加熱器50に入れる。本発明により意図するように、予備加熱器50中での加圧された水/空気混合物の加熱は数種の方法で実施できる。

【0021】例えば、この予備処理を反応室14からの高温反応流との再生熱交換により実施してもよい。予備加熱は例えば電気もしくは燃焼加熱器またはこれらの組み合わせの如き外部熱源により実施してもよい。外部熱源はシステムの冷時始動が要求される時に予備加熱器50用を使用しなければならない。他方では、それ自身で十分な固有加熱値を有する反応物20用にはシステム10の定常操作が得られたら予備加熱器50を遮断してよいことにも注目すべきである。空気/水混合物が予備加熱器50を出ていくにつれて、それが管36からの反応物20および補助燃料24と混合される。この混合は連結部52で起き、そして反応物20、補助燃料24、水38、および圧縮空気(酸化剤)の組み合わせを含む原料物質を次に反応室14の中に管54を介して加える。熟練技術者により認識されるように、システム10の代替法は原料物質を構成する流れの1種もしくはそれ以上を反応室14に加えるための別個の管を使用することもできる。そうすると、1つの管を反応物20および補助燃料24の加入用に使用することができ、そして他方の管を水38および酸化剤の加入用に使用することとなる。同様に、別個の管を反応物20、補助燃料24、水38、および酸化剤用に使用することもできる。さらに、特定の反応物20によっては、管36からの原料/燃料流を予備加熱器50からの水/酸化剤と混合するために連結部52のところで高剪断混合器を使用することも重要かもしれない。例えば、反応物20が非常に水溶性が低い物質なら、可燃性物質および高圧酸化剤の十分な混合を確実にするために高剪断混合が望ましい。

【0022】次に図2に關すると、容器12および反応室14が一般的に縦軸56を規定することがわかる。以上で意図されているように、本発明の目的のためには、容器12のこの縦軸が底端部18のすぐ上にある上端部16に垂直に配向されていることが好ましい。この配向では、管54を通して反応室14に加えられる物質の全

てがノズル58の中を通る。重要なことに、ノズル58が物質流60を容器12の反応室14の中に実質的に軸56に沿った方向で加える。一つの実施例では、ノズル58はまっすぐな単独ジェット流60を毎秒約55フィート(50fps)の速度で加えることができる。他の実施例では、ノズル58は各々の流れ60が軸56に向かって傾斜しているジェットとして加えられる複数のノズル58からなることができる。この傾斜で、流れ60は相互衝突のために互いに向かってわずかに方向がつけられている。

【0023】重要なことに、ノズル58からの原料物質が反応室14の壁15に直接衝突しないような方向にあることが望ましい。この方法で、反応室14の壁15上の固体物質の蓄積を最少にすることができる。両者の場合とも、反応流60は反応室14の上部に加えられ、そこでそれが激しい逆流を伴う混合を受ける。特に、この逆流を伴う混合区画62中の流体流は反応流60中の攪拌により特徴づけられており、それは原料物質が反応室14中に入るにつれて設定される担持されている剪断力および渦巻き流64から生ずる。原料物質はそれにより摂氏374度(374℃)の超臨界温度より上に急速に高められ、そして急速反応が始まる。さらに、このシステム10は反応流60の壁15への直接衝突を避けながら、逆流を伴う混合区画62中の壁15からの熱移動が容器12内の反応の促進を助けることができる。

【0024】反応室14中の逆流を伴う混合区画62の下に栓状平行流区画66がある。この栓状平行流区画66は、反応室14のこの下部にある反応流60の大規模な逆流を伴う混合がないことにより特徴づけられている。しかしながら、栓状平行流区画66中の反応流60の流れは局部的攪拌混合を示す。ある種の用途では、栓状平行流区画66の下に濾過装置を装備することが有利かもしれない。そのような装置は低濃度の粘着性固体を捕獲するためにまたは反応器内で粒子をそれらが完全に反応するまで保有するために有用である。

【0025】このシステム10は栓状平行流区画66の下に流出流を冷却するための冷却区画67を含んでもよい。反応中に増加するかもしれない粘着性固体を再溶解させること、反応器の外にある比較的少ない物質の使用を可能にすること、および/または流出流のpHを調節することを含む多くの理由のために流出流を冷却することが望ましいことがある。少しの間、図1に戻ると、水38を保有タンク40から取り出しそしてそれを管70に沿って反応室14の底18近くにある栓状平行流区画66の下にある入り口管72(図2参照)に送るために高圧ポンプ68が配置されていることがわかる。管72を通して注入された水38は冷却区画67中の反応流60を冷却するために使用される。特に、管72を通して加えられる冷却流体が反応流60と混合しそして反応室14中で反応中に発生した粘着性固体を再溶解さ

せる。この冷却は冷却流体水準74より下であるが出口76より上で起きるため、反応流60は出口76の閉塞または汚染を引き起こすことなく出口76を通りそして管82中へ送ることができる。

【0026】当技術の専門家には、むしろ水よりも例えば高圧気体の如き流体を冷却媒体として使用できることは認識されよう。また、外部源からの水、または相対的に汚染された水（例えば、海水）または冷たい再循環反応流を冷却媒体として使用できることも認識されよう。これらの任意選択がきれいな冷却水に対するシステムの要望を減ずるのを助けるであろう。さらに、冷却流体は冷却媒体を供給するための反応流と比べると時には相対的に冷たくなければならない。換言すると、冷却流体は反応流を冷却するための反応流より冷たいことだけが必要である。

【0027】さらに、冷却管72は冷却媒体を出口76に直接向けるように配向できることも本発明により考えられる。それ故、冷却媒体の運動力を使用して出口76のクリーニングを助けることができる。ある種の用途では、反応器出口温度を塩粒子のいずれかまたは全てを再溶解させるのに十分なほど低下させることは必要ないかもしれない。反応室14は図2では簡単な単一壁の容器として示されているが、或いは、図3に示されているように、反応室14が内壁79および耐圧力負荷壁81を含んでいてもよい。内壁79は耐腐食性ライナーを含むことができる。さらに、内壁79を耐圧力負荷壁81または圧力外板から単離することもできる。このデザインでは、耐圧力負荷壁81を相対的に低い温度で運転操作可能にするために断熱物質85が内壁79と耐圧力負荷壁81との間の間隙83の中に含まれていてもよい。さらに、ライナーを用いるように、工程と接触する表面が耐腐食性物質からなってもよく、または耐腐食性物質でコーティングされていてもよい。適当な耐腐食性物質にはチタン、白金、イリジウム、チタニア、およびジルコニアが含まれる。

【0028】或いは、図4に示されているように、汚染物質が間隙83中へ流入するのを保護するために例えば空気、窒素、または水の如き浄化流体84を内壁79と圧力負荷壁81との間の間隙83の中に放出することもできる。容器12に関する数種の別の代替構造が図3および4に表示されている。特に、代替冷却区画67が示されている。代替冷却区画67に関しては、中空中心軸86が反応室14中に反応室14の底部18にある入り口88を通して挿入される。反応した物質が出口76を通して反応器流出液78として除去される前に該物質を冷却するために冷却噴霧90を次に入り口88に向けることができる。本発明用に意図されているように、この冷却は上記の如く流60中の粘着性物質（図2に示されている）を再溶解させそして反応室14の下部から流すことができる点まで温度を低下させることにより生ず

る。

【0029】スクレーパー装置80が中空中心軸86と連結されている。このスクレーパー装置80は実質的に円筒状でありそして反応器の側壁15に沿って伸びている。スクレーパー装置80は中空中心軸86の回転により回転して固体析出物を反応器の壁から除去する。スクレーパー装置80は米国特許第5,100,560号に記載されているようなブレードタイプのデザインまたは他の操作可能な幾何学的形状であってよい。例えば、スクレーパー装置80は複数の削除部分92、すなわち円筒内の開口部、を有する円筒を含む。図3および4に示されている削除部分92は例示目的だけのためのものである。或いは、回転運動よりむしろ軸または振動運動を利用するスクレーパーを使用してもよい。軸デザインでは、収縮位置にある時に冷却流体中に浸漬するスクレーパー部品を有してこの部品を固体析出物から保護することができる。別の実施例では、固体を壁15および／または出口76から除去するためにねじ錐タイプの装置を使用してもよい。別の代替デザインは底端部18近くにある反応室14からの1つより多い出口を使用できる。

【0030】ここで図1に戻ると、反応流60が溶液12から除去されるにつれてそれは管82を通して冷却器96に送られることがわかるであろう。システム10に関して意図されているように、冷却器96は冷たい反応器流との再生熱交換または周囲もしくは加圧空気との熱交換、または例えば蒸気発生器（示されていない）からのような別個の水供給を使用してもよい。冷却器96により冷却されると、高圧反応器流は次に減圧される。好適には、減圧は毛管98を使用して実施される。しかしながら、圧力調節弁またはオリフィス（示されていない）を毛管の代わりにまたはそれに追加して使用することもできる。

【0031】反応室14からの流出液78に対して冷却器96による冷却および毛管98による減圧の両方を行った後に、それを管100からサンプル採取することができる。そうでない場合には、流出液78を管102を通して液体-気体分離器104の中へ送る。分離器104中での代表的なサンプルの集積を可能にするために、それをシステム始動中にタンク106に迂回させることまたはシステム10の中断中にタンク108に迂回させることができる。システム10の正常操作中に、管110および弁112を使用して集めた流出液から液体114を除去することができる。さらに、分離器104の上部空間からの気体116を管118を通して除去し、そして希望するならば管120からサンプル採取する。或いは、無毒な気体126として大気中に放出するために気体116をフィルター122および弁124中へ通することもできる。当技術の専門家に認識されるように、アルカリ中和剤130が充填された供給タンク128を使用

しそして中和剤130を管132を介して分離器104に加えて存在するかもしれない酸類と中和作用させることができる。反応室14中で試験した下記の反応例がシステム10により得られる結果を示している。

【0032】実施例1：この実験では、本発明が粘着性固体を処理する能力を試験した。試験用に使用した塩原料は亜硫酸ナトリウムおよび磷酸一ナトリウムの組み合わせであり、それは反応器中を通ると硫酸一ナトリウムおよび磷酸一ナトリウムの約2対1（2：1）の重量比混合物を与えた。内径（「ID」）が11.1センチメートルであり長さが158センチメートルのチタンで裏張りされた反応器を使用した。表1は使用した反応条件

をまとめてある。塩の容量の低い方の限界である2.6g/ccの塩密度を仮定すると、少なくとも反応器容量の1.5倍量が8時間の実験期間にわたり処理されたことが計算された。この期間中に、システム圧力は約100psi以内で一定であり、それは安定定常操作が得られたことを示している。同時に、エタノール有機原料の高い分解効率を得られた。表1に示されているように、実施された高い逆流を伴う混合度により常温における原料の注入でも高い分解効率を得られる。

【0033】

【表1】

#### 塩処理実験

反応器温度	570℃
反応器圧力	3400psi
空気流量	2.6キログラム/分
補助燃料（エタノール）流量	0.15キログラム/分
塩溶液流量	0.67キログラム/分
原料温度	20℃
反応器滞在時間	23秒
塩濃度	20.77%
塩利用効率速度	8.3キログラム/時
冷却水流量	1.95キログラム/分
合計実験期間	500分
反応器中で沈澱した塩の合計	50キログラム
合計有機炭素除去率	>99.99%

【0034】実施例2：この実験では、本発明が複合有機混合物を処理する能力を試験した。この場合、水性水酸化アンモニウムで加水分解された有害等級1.1の固体ロケット推進薬からなる実在する世界的な原料を使用した。加水分解後に、ポンプ挿入を促進させるために残っている大きすぎる粒子を濾過した。元の推進薬物質の組成は表2aに示されている。加水分解予備処理中に、アルミニウム金属成分は非粘着性固体である水酸化アルミニウムに部分的に転化される。次に、水熱処理反応器中で、この物質を非粘着性固体である酸化アルミニウムに部分的に転化させてもよい。表2bは使用した反応条件をまとめてある。それ故、この試験は本発明が粘着性塩も非粘着性固体物と同様に高濃度で処理する能力を示している。同様に重要なことに、この試験は難分解性

成分を含有しているかもしれない複雑な有機混合物を処理する時の酸化反応の強い性質も示している。前の実施例のように、チタンで裏張りされた反応器を使用した。が、幾らか寸法が異なっており、すなわち8.8センチメートルの内径および183センチメートルの長さであった。実験中に、システム圧力は約100psi以内で一定であり、それは安定操作が得られたことを示している。表2bから、補助燃料は廃棄物質の高い有機含有量のために必要なかったことに注目されよう。さらに、処理される固体が非粘着性であるため、冷却流は反応器出口で必要なかった。

【0035】

【表2】

a 推進薬組成 (重量%)

ニトロセルロース	21.6
ニトログリセリン	29.6
HMX	10.8
過塩素酸アンモニウム	10.8
アルミニウム	19.8
トリアセチン	5.3
レゾルシノール	1.1
2-ニトロジフェニルアミン	1.0

b 複合原料実験

反応器温度	577℃
反応器圧力	4000 psi
酸素流量	9.5キログラム/時
補助燃料流量	なし
加水分解された推進薬溶液流量	74.8キログラム/時
反応器滞在時間	48秒
加水分解された推進薬濃度	20.9%
固体処理速度	5.9キログラム/時
冷却流量	なし
合計実験期間	500分
反応器を通る固体の合計	23キログラム
合計有機炭素除去率	>99.9%

【0036】実施例3：この実験では実質的に臨界未満の操作圧力の使用を試験した。表3は使用した反応条件をまとめている。この試験も、比較的低い密度の反応相を使用する時でも酸化反応の強い性質を示している。実施例1のチタンで裏張りされた反応器をこの試験で使用

した。大量の固体処理性能を示す必要はなかったため、この実験期間は相対的に短かった。

【0037】

【表3】

低圧実験

反応器温度	555℃
反応器圧力	690 psi
空気流量	1.7キログラム/時
原料（ケロセン）流量	0.09キログラム/時
水流量	0.63キログラム/時
原料温度	25℃
反応器滞在時間	7秒
合計実験期間	65分
合計有機炭素除去率	>99.999%

【0038】

【発明の効果】ここで詳細に示されそして開示されているような特定の下向き流式の水熱処理方法は前記の目的を完全に達成することができ且つ前記の利点を完全に与えることができるが、それは本発明の現在好適な実施例の単なる説明であること並びに添付されている請求の範囲に記載されているもの以外に構成またはデザインの詳細に関する制限は考えられないことを理解すべきである。例えば、栓状平行流区画66および冷却区画67の

特徴は本発明の実施において一緒にまたは独立して使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従うシステムの構成部品の構成図である。

【図2】反応器内の流動特徴を示す本発明用の反応器の構成断面表示である。

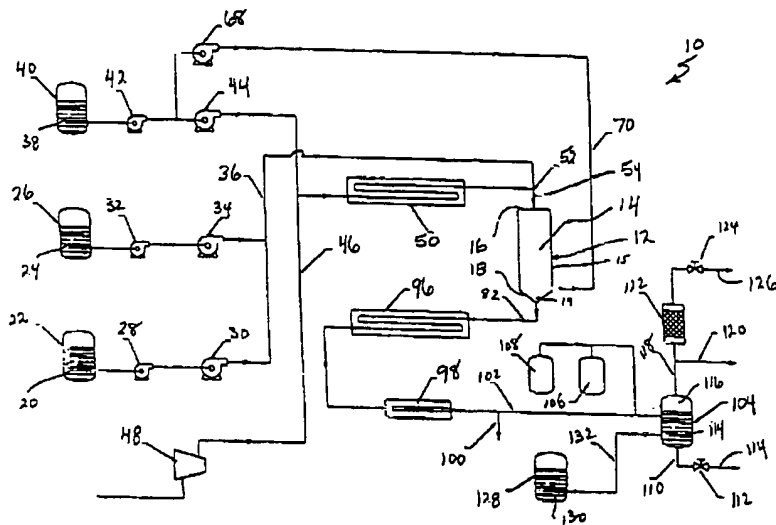
【図3】本発明用の反応器の別の実施例に関する構成断面表示である。

【図4】本発明用の反応器のさらに別の実施例に関する構成断面表示である。

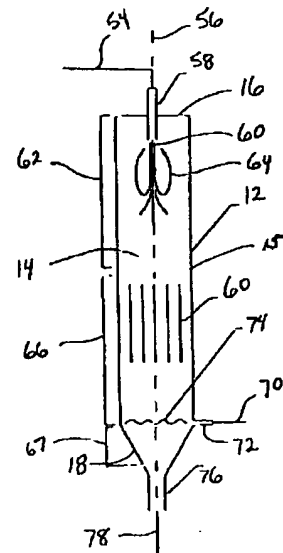
【符号の説明】

10	システム	70	配管
12	容器	72	管
14	反応室	74	冷却流体水準
15	側壁	76	出口
16	上端部	78	反応器流出液
18	底端部	79	内壁
19	出口区画	80	スクレーパーブレード
20	反応物	81	圧力負荷壁
22	保有タンク	82	配管
24	補助燃料	83	間隙
26	保有タンク	84	流体
28	移送ポンプ	85	断熱体
30	高圧ポンプ	86	中心軸
32	移送ポンプ	88	入り口
34	高圧ポンプ	90	噴霧
36	配管	92	削除部分
38	水	96	冷却器
40	保有タンク	98	毛管
42	移送ポンプ	100	配管
44	高圧ポンプ	102	配管
46	配管	104	液体-気体分離器
48	コンプレッサー	106	サンプル保有タンク
50	予備加熱器	108	サンプル保有タンク
52	連結部	110	配管
54	配管	112	弁
56	軸	114	液体
58	ノズル	116	気体
60	反応流	118	配管
62	逆流を伴う混合区画	120	配管
64	渦巻き流	122	フィルター
66	栓状平行流区画	124	弁
67	冷却区画	126	気体流
68	高圧ポンプ	128	供給タンク
		130	中和剤
		132	配管

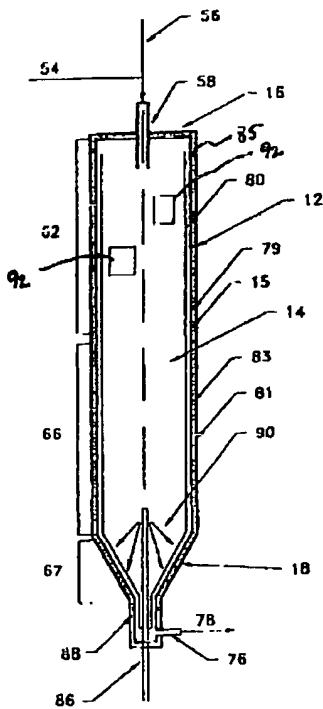
【図1】



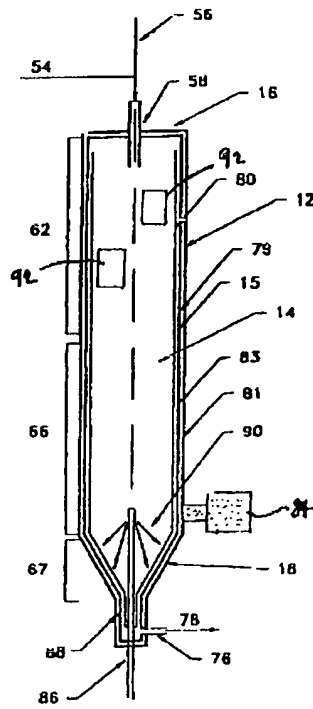
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C02F 1/74

識別記号

101

FI

B09B 3/00

304H

(72)発明者 ダビッド エー. ハズルベック  
アメリカ合衆国 92020 カリフォルニア  
州 エル カジョン リブ オーク ドラ  
イブ 486

(72)発明者 ケビン ダブリエウ. ダウニイ  
アメリカ合衆国 92128 カリフォルニア  
州 サンディエゴ サウス モーニング  
クリーク ドライブ 11041

(72)発明者 ミカエル エイチ. スプリツェル  
アメリカ合衆国 92122 カリフォルニア  
州 サンディエゴ ポーテ デ パルマス  
4090-6